

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1988-220293 [31] WPIX Full-text
DNC C1988-098335
TI Polyether urethane used in electrophoretic lacquer - prepared from polyalkylene ether diol, di isocyanate and sec. amine.
DC A25 A82 G02 M11
IN ARLT, K; CIBURA, K; FOBBE, H; GEIST, M; OTT, G; STRAUSS, U; C BURA, K
PA (BADI) BASF LACKE & FARBEN AG; (GEIS-I) GEIST M
CYC 15
PI WO---8805445 A 19880728 (198831)* DE 18p
RW: AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE
W: BR JP US
DE---3701547 A 19880804 (198832)
EP---279198 A 19880824 (198834) DE <--
R: ES
EP---342199 A 19891123 (198947) DE
R: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE
JP--01503239 W 19891102 (198950)
BR---8807325 A 19900301 (199013)
EP---279198 B1 19920715 (199229) DE 9p C08G-018-10 <--
R: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE
DE---3872728 G 19920820 (199235) C08G-018-10
ES---2042604 T3 19931216 (199403) C08G-018-10
JP--94049841 B2 19940629 (199424) C09D-005-44
US---5879754 A 19990309 (199917) B05D-001-04
ADT WO---8805445 A 1988WO-EP00035 19880120; DE---3701547 A 1987DE-3701547
19870121; EP---279198 A 1988EP-0100762 19880120; EP---342199 A
1988EP-0901245 19880120; JP--01503239 W 1988JP-0501455 19880120;
EP---279198 B1 1988EP-0100762 19880120; DE---3872728 G 1988DE-3872728
19880120, 1988EP-0100762 19880120; ES---2042604 T3 1988EP-0100762
19880120; JP--94049841 B2 1988JP-0501455 19880120, 1988WO-EP00035
19880120; US---5879754 A Cont of 1989US-0391528 19890721, Cont of
1993US-0005923 19930119, 1994US-0293906 19940822
FDT DE---3872728 G Based on EP---279198; ES---2042604 T3 Based on
EP---279198; JP--94049841 B2 Based on JP--01503239, Based on WO---8805445
PRAI 1987DE-3701547 19870121
REP DE---1078321; FR---2162015; US---2917486; US---4009307; US---4137376;
US---4522986; US---4137276; US---4039307
IC ICM B05D-001-04; C08G-018-10; C09D-005-44
ICS B29C-071-02; C07C-127-15; C08G-018-28; C08G-018-32; C08G-018-48;
C08G-018-83; C08L-075-00; C09D-007-06; H05C-001-00
AB WO 8805445 A UPAB: 19930923 Polyether-urethanes are of formula (I), where R1 = H
or 1-8C alkyl; R2 = 2-10C alkylene, 6-20C cycloalkylene or 6-20C arylene; R3 and R4
= opt. subst'd. 1-8C alkyl or together = a ring; n = 2-180; m = 1-15. (I) are
prepared by reacting a polyalkylene ether diol (II) with excess aromatic and/or
aliphatic diisocyanates (III) to an NCO-terminated intermediate (IV) and then
reacting these NCO gps. with sec. amines (V). (V) are alkylalkanolamines or
dialkanolamines and may also contain blocked prim. amino gp(s). An aliphatic and/or
aromatic diisocyanate can be used as chain extender. (II) is an ethylene oxide-
propylene oxide copolymer (IIA). USE/ADVANTAGE - (I) are used as levelling agents
for aqueous lacquers, especially CED lacquers. They reduce pitting, even in the
presence of impurities, and have functional gps., which can react with the
crosslinker in the CED binder. 0/0
FS CPI
FA AB
MC CPI: A05-G03; A12-B01K; G02-A02H; M11-G

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88100762.9

51 Int. Cl. 4: **C08G 18/10**, **C08G 18/28**,
C08G 18/32, **C08G 18/48**,
C09D 7/06, **C09D 5/44**

22 Anmeldetag: 20.01.88

30 Priorität: 21.01.87 DE 3701547

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 24.08.88 Patentblatt 88/34

84 Benannte Vertragsstaaten:
 ES

71 Anmelder: **BASF Lacke + Farben**
Aktiengesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
D-4400 Münster(DE)

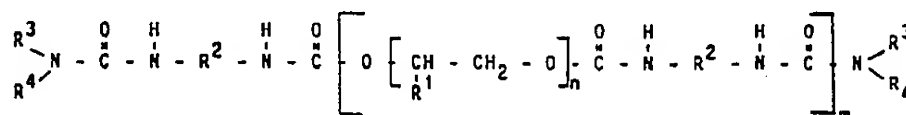
72 Erfinder: **Geist, Michael, Dr.**
Fürstenstrasse 28
D-6700 Ludwigshafen(DE)
 Erfinder: **Fobbe, Helmut, Dr.**
Liebigweg 5
D-4400 Münster(DE)
 Erfinder: **Strauss, Udo, Dr.**
Wüllnerstrasse 16
D-4400 Münster(DE)
 Erfinder: **Ott, Günther, Dr.**
Von-Holte-Strasse 101 a
D-4400 Münster(DE)
 Erfinder: **Arlt, Klaus, Dr.**
Merschwiese 41
D-4403 Senden(DE)
 Erfinder: **Cibura, Klaus, Dr.**
25680 W. 12 Mile Road
Southfield, MI 48034(US)

74 Vertreter: **Lelfert, Elmar, Dr.**
BASF Lacke + Farben AG Patentabteilung
Max-Winkelmann-Strasse 80 Postfach 61 23
D-4400 Münster(DE)

EP 0 279 198 A1

54 **Polyetherurethan, Verfahren zu seiner Herstellung, Verlaufshilfsmittel und Verwendung des Polyetherurethans.**

57 Die Erfindung betrifft ein Polyetherurethan der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

R^1 = H oder ein Alkydrest mit 1 bis 8 C-Atomen

R^2 = ein Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen oder ein Cycloalkylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen oder ein Arylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen

R^3, R^4 = ein ggf. substituierter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein gemeinsamer Ring, dessen Glieder R^3 und R^4 sind

n = 2 bis 180

m = 1 bis 15

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu seiner Herstellung, ein Verlaufshilfsmittel für wäßrige Lacke und die Verwendung der Polyetherurethane als Verlaufshilfsmittel in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken.

Polyetherurethan, Verfahren zu seiner Herstellung, Verlaufshilfsmittel und Verwendung des Polyetherurethans

Die Erfindung betrifft ein Polyetherurethan, ein Verfahren zu seiner Herstellung, ein Verlaufshilfsmittel sowie die Verwendung des Polyetherurethans.

Die kationische Elektrotauchlackierung (KTL) ist ein vor allem zum Grundieren häufig angewandtes Lackierverfahren, insbesondere im Bereich der Automobilgrundierungen, bei dem wasserverdünnbare, kationische Gruppen tragende Kunstharze mit Hilfe von Gleichstrom auf elektrisch leitende Körper aufgebracht werden.

Elektrotauchlackbäder des oben beschriebenen Typs sind z.B. in folgenden Patentdokumenten offenbart: US-PS 3,799,854; US-PS 3,984,299; US-PS 4,031,050; US-PS 4,252,703; US-PS 4,332,711 and DE-PS 3108073.

Es ist bekannt, daß mit Lacksystemen dieser Art qualitativ hervorragende Lackierungen erzielt werden können.

Ein Nachteil all dieser Systeme ist jedoch ihre Sensitivität gegenüber in die KTL-Bäder eingebrachten Verunreinigungen. Für die Störsubstanzen gibt es mannigfache Quellen. So können z.B. im Automobilbau Tiefziehfette, Korrosionsschutzfette, Nahtabdichtungsmaterialien, Schmierfette der Förderanlagen usw. in die KTL-Bäder gelangen. Bei der Abscheidung des Lackmaterials werden diese Verunreinigungen mit in den Film eingebracht. Beim Einbrennen des Lackfilms kann es dann aufgrund der Unverträglichkeit zwischen dem Lackbindemittel und der Verunreinigung zu den dem Fachmann wohlbekannten Filmstörungen wie Kratern und dergleichen kommen.

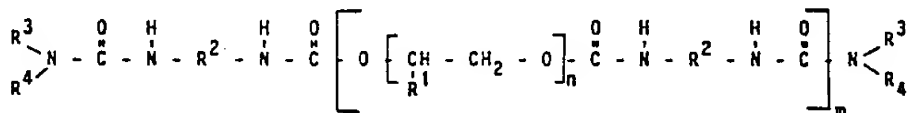
In der Vergangenheit wurden sehr umfangreiche Versuche unternommen, durch Additive die Unverträglichkeit zu überbrücken bzw. das Lackmaterial störungsresistenter einzustellen. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Verwendung von Silikonölen. Diese können wassermischbar oder unmischbar sein. Ebenso können sie mit reaktiven Gruppen modifiziert sein, so z.B. mit Hydroxyl- oder Aminogruppen. Gemeinsam ist jedoch dieser Gruppe von Additiven, daß sie zwar die Oberflächenstörungen beseitigen können, jedoch in aller Regel schwerwiegende Haftungsprobleme für nachfolgende Lackschichten wie Füller und Decklacke verursachen.

Daher wurde versucht, durch geeignete organische Harze die Kontaminationsresistenz der KTL-Bindemittel zu verbessern. In der Japanischen Patent-Anmeldung J 6 1115 974 wird ein Umsetzungsprodukt aus einem mit Dimerfettsäure modifizierten Polyepoxidharz mit Polyoxyalkylenpolyamin beschrieben. Dieses Produkt soll die Kraterneigung von KTL-Materialien unterdrücken. In der EP 70 550 wird ein Umsetzungsprodukt eines Polyepoxidharzes mit einem Polyoxylalkylenpolyamin mit primären Aminogruppen beschrieben. Auch dieses Material soll die KTL-Filme verbessern durch Eliminierung oder zumindest Minimierung der Kraterneigung. Aber auch diese Produkte führen zu nachhaltigen Zwischenhaftungsproblemen für Füller und Decklacke.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Polyetherurethane, die als Verlaufshilfsmittel geeignet sind, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese genannten Probleme beseitigt werden, wenn man ein Produkt zur Verfügung stellt, das aufgrund seiner chemischen Struktur in KTL-Bindemitteln die Kraterneigung reduziert und andererseits über funktionelle Gruppen mit dem Vernetzungshilfsmittel im KTL-Bindemittel während des Einbrennvorganges reagieren kann. Diese Additive sind Umsetzungsprodukte von Polyalkyletherdiolen mit aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten im Molverhältnis von etwa n: (n+1); die verbliebenen Isocyanatgruppen werden in einem zweiten Reaktionsschritt mit sekundären Aminen weitermodifiziert.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Polyetherurethan der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

R¹ = H oder ein Alkyldrest mit 1 bis 8 C-Atomen

R² = der Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen oder ein Cycloalkylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen oder ein Arylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen

R^3, R^4 = ein ggf. substituierter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein gemeinsamer Ring, dessen Glieder R^3 und R^4 sind

n = 2 bis 180

m = 1 bis 15

- 5 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherurethans, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen und anschließend diese Isocyanatgruppen mit sekundären Aminen umgesetzt werden, ein Verlaufshilfsmittel für wäßrige Lacke, bestehend aus oder enthaltend das erfindungsgemäße Polyetherurethan sowie seine Verwendung insbesondere in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken.

Die Polyalkylenetherdiole sind Umsetzungsprodukte von Wasser, aliphatischen oder aromatischen Diolen und Monoepoxiden. Das Molekulargewicht kann hierbei über die Stöchiometrie in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt werden für den erfindungsgemäßen Zweck Molekulargewichte zwischen 500 und 8000, insbesondere werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 5000 bevorzugt. Die geeigneten Monoepoxide sind dem Fachmann geläufig. Hierzu gehören z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Diese können einzelnen oder als Gemisch eingesetzt werden. Wird ein Polyalkylenether aus verschiedenen Monoepoxiden gewünscht, so sind dem Fachmann Möglichkeiten geläufig, statistische Copolymere oder Blockcopolymere aufzubauen.

Als aliphatische Dirole eignen sich prinzipiell alle aliphatischen Dirole, bevorzugt werden Dirole mit primären Hydroxylgruppen, also Dirole wie Ethylenglykol oder Diethylenglykol.

Als aromatische Dirole haben sich insbesondere Resorzinol, Bisphenol A und Bisphenol F bewährt.

Zur Kettenverlängerung der Polyalkylenetherdiole eignen sich aromatische und aliphatische Diisocyanate. Auch diese Substanzklassen sind dem Fachmann geläufig, so daß hier nur stellvertretend einige geeignete Typen genannt werden sollen. Hierzu gehören Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Diese Isocyanate werden bei Raumtemperatur bzw. bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls in Gegenwart von Lösemitteln, die nicht mit Isocyanatgruppen reagieren können, umgesetzt. Die Reaktion kann mit den üblichen Katalysatoren für die Isocyanat-Hydroxygruppenreaktion beschleunigt werden. Insbesondere sind zinnorganische Verbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat geeignet.

Die Polyalkylenetherdirole werden mit den Diisocyanaten in solchen stöchiometrischen Mengen umgesetzt, so daß das Zwischenprodukt über endständige Isocyanatgruppen verfügt. Allgemein ausgedrückt ist das Verhältnis Polyalkylenether zu Diisocyanat etwa $n : (n + 1)$.

Diese endständigen Isocyanatgruppen werden nun in einer nachfolgenden Reaktionsstufe mit sekundären Aminen weiter umgesetzt. Die geeigneten sekundären Amine gehören zu den Dialkylaminen wie Dimethylamin oder Dibutylamin, zu den Alkylalkanolaminen wie Methylethanolamin oder Ethylethanolamin, zu den Dialkanolaminen wie Diethanolamin. Geeignet sind auch Polyamine mit einer sekundären Aminogruppe und weiteren primären Aminogruppen. Die primären Aminogruppen müssen jedoch vor der Umsetzung mit den Isocyanatgruppenhaltigen Zwischenprodukten blockiert werden, um somit eine ungewünschte Kettenverlängerung oder ein Gelieren zu verhindern. Eine bestens bekannte Methode zum Blockieren primärer Aminogruppen ist die Umsetzung mit Ketonen. Ein Beispiel eines so modifizierten Polyamins ist das Diketimin aus Diethylentriamin und Methylisobutylketon. Die Ketimingruppen werden nach Überführung des Additivs in das wäßrige Milieu durch Spaltung durch das Wasser wieder zerstört, das heißt, das Additiv weist danach wieder primäre Aminogruppen auf.

Die Additive können bei der Herstellung der KTL-Bindemittel zugesetzt werden, sie können jedoch auch separat durch Zusatz von organischen Säuren und Wasser in die wäßrige Anlösung überführt werden. Diese wäßrige Anlösung kann nun bei Bedarf in geeigneten Mengen, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gewichtsteilen des Additivs (Festkörper) auf KTL-Bindemittel (Festkörper) dem KTL-Bad zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Herstellung und Verwendung der Verlaufshilfsmittel wird im folgenden in Beispielen erläutert. Diese sollen jedoch den Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Beispiele:

Die eingesetzten KTL-Bindemittel und Pigmentpasten entsprechen dem Beispiel 2 (Bindemitteldispersion) der DE-PS 3108073 und dem Beispiel 7 (Pigmentpaste) der EP 102501 B1.

1. Herstellung der Additive

Allgemeine Synthesevorschrift

Das Diisocyanat wird mit Methylisobutylketon (MIBK) in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Stickstoff vorgelegt, auf 50°C erwärmt und mit Dibutylzinndilaurat versetzt. Darauf läßt man das Polyalkylenetherdiol in solcher Geschwindigkeit zulaufen, daß die Temperatur 70°C nicht übersteigt. Sobald das theoretische NCO-Äquivalentgewicht erreicht ist, gibt man das sekundäre Amin zu. Man läßt die Temperatur auf 90°C ansteigen und hält diese, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt sind.

10

Additiv I 243,1 Teile Hexamethylendiisocyanat
 364,6 Teile Methylisobutylketon (MIBK)
 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat
 1162,8 Teile Pluriol PE 3100¹⁾
 349,7 Teile Ketimin²⁾

15

1) Pluriol PE 3100: Polyalkylenetherdiol der BASF AG, Copolymer auf Basis von Ethylenoxid-Propylenoxid, Molekulargewicht 1100

20

2) Ketimin: Umsetzungsprodukt aus Diethylentriamin und MIBK mit MIBK-Überschuß, Aminäquivalent 130.

25

Additiv II 122,4 Teile Hexamethylendiisocyanat
 377,6 Teile MIBK
 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat
 1300,8 Teile Pluriol PE 6200¹⁾
 89,4 Teile Ketimin²⁾
 34,3 Teile Methylethanolamin

30

1) Pluriol PE 6200: Polyalkylenetherdiol der BASF AG, Copolymer auf Basis von Ethylenoxid - Propylenoxid, Molekulargewicht 2500

2) Ketimin: siehe Additiv I

35

Additiv III 190,7 Teile Hexamethylendiisocyanat
 309,3 Teile MIBK
 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat
 1045,3 Teile Dianol 3310¹⁾
 105,6 Teile Ketimin²⁾

40

1) Dianol 3310: Polyalkylenetherdiol der AKZO auf Basis ethoxiliertem Bisphenol A, Molekulargewicht 1020

45

2) Ketimin: siehe Additiv I

2. Abmischung der Dispersionen mit den Additiven

50

Die Herstellung der Bindemitteldispersion ist im Beispiel 2 der DE-PS 3108073 beschrieben. Diese Dispersion ohne Zusätze dient als Vergleichsdispersion.

55

Dispersion Ia

203,5 Teile des Additivs I werden mit 7,22 Teilen Eisessig und 338,1 Teilen entionisiertem Wasser vermischt. Diese Additivmischung wird dann langsam in 4500 Teile Bindemitteldispersion eingerührt. Anschließend wird mit weiteren 1193,2 Teilen Wasser ein Festkörper von 30 % eingestellt. Der Gehalt an Additiv beträgt 9,5 % fest auf fest.

Dispersion Ib

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:
 278,4 Teile Additiv I
 9,88 Teile Eisessig
 462,5 Teile entionisiertes Wasser
 4500,0 Teile Bindemitteldispersion
 1205,4 Teile entionisiertes Wasser
 Der Gehalt an Additiv beträgt 13 % fest auf fest.

Dispersion IIa

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:
 130,9 Teile Additiv II
 3,63 Teile Eisessig
 211,2 Teile entionisiertes Wasser
 4500,0 Teile Bindemitteldispersion
 1194,4 Teile entionisiertes Wasser
 Der Gehalt an Additiv beträgt 6 % fest auf fest.

Dispersion IIb

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:
 207,2 Teile Additiv II
 5,75 Teile Eisessig
 334,2 Teile entionisiertes Wasser
 4500,0 Teile Bindemitteldispersion
 1193,2 Teile entionisiertes Wasser
 Der Gehalt an Additiv beträgt 9,5 % fest auf fest.

Dispersion IIIa

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:
 128,7 Teile Additiv III
 2,52 Teile Eisessig
 213,3 Teile entionisiertes Wasser
 4500,0 Teile Bindemitteldispersion
 1194,4 Teile entionisiertes Wasser
 Der Gehalt an Additiv beträgt 6 % fest auf fest.

Dispersion IIIb

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:
 278,8 Teile Additiv III
 5,45 Teile Eisessig

462,2 Teile entionisiertes Wasser
 4500,0 Teile Bindemitteldispersion
 1205,4 Teile entionisiertes Wasser
 Der Gehalt an Additiv beträgt 13 % fest auf fest.

5

3. Herstellung der Lackbäder

In einem geeigneten Gefäß werden 1675 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und mit 25 Teilen 10%iger Essigsäure versetzt. Hierhinein werden 2279 Teile der Bindemitteldispersion und 775 Teile der Pigmentpaste eingerührt und mit 246 Teilen entionisiertem Wasser aufgefüllt. Von den Abscheidungen werden die Lackbäder 3 Tage unter Rühren gealtert.

4. Abscheidung der Lacke

Die Filme wurden auf zinkphosphatierten Stahlblechen, die als Kathode geschaltet wurden, während 2 min mit 300 V abgeschieden. Nach der üblichen Nachbehandlung wurden die Filme bei 175°C während 20 min eingebrannt.

20

5. Abscheideergebnisse

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Schichtdicke(,um)	32	35	30	32	31	34	31
Verlauf ¹⁾	1	0,5	0,5	0	0,5	0	1,5
Krater/dm ²	0	0	0,5	0	0,5	0	2

30

1) Verlauf: 0 bis 5 (gut - schlecht)

35

Diese Filme wurden nun mit einem handelsüblichen Wasserfüller und einem weißen Alkydecklack versehen und 240 h im Schwitzwasser-Konstant-Klima getestet. Danach wurde die Haftung der Filme mittels Gitterschnitt und Tesaabriß geprüft.

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Haftung ¹⁾	0,5	0	0,5	0	1	0	0,5

40

1) Note 0 bis 5 (gut - schlecht)

45

Die KTL-Bänder wurden anschließend mit 0,1% ASTM-Öl kontaminiert. Das Öl wurde an einem Tag eingerührt. Danach erfolgten Abscheidungen aus den Bädern wie oben beschrieben.

50

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Krater/dm ²	2	0	4	1	2	2	50

55

Ansprüche

1. Polyetherurethan der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

R¹ = H oder ein Alkydrest mit 1 bis 8 C-Atomen

R² = ein Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen oder ein Cycloalkylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen oder ein Arylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen

R³, R⁴ = ein ggf. substituierter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein gemeinsamer Ring, dessen Glieder R³ und R⁴ sind

n = 2 bis 180

m = 1 bis 15

2. Verfahren zur Herstellung eines Polyetherurethans, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen und anschließend diese Isocyanatgruppen mit sekundären Aminen umgesetzt werden.

3. Verlaufshilfsmittel für wäßrige Lacke, bestehend aus dem oder enthaltend das Polyetherurethan nach Anspruch 1.

4. Polyetherurethan, Verfahren zur Herstellung desselben oder Verlaufshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sekundäre Amin ein Alkylalkanolamin oder Dialkanolamin ist.

5. Polyetherurethan, Verfahren zur Herstellung desselben oder Verlaufshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das sekundäre Amin zusätzlich eine oder mehrere blockierte primäre Aminogruppen enthält.

6. Polyetherurethan, Verfahren zur Herstellung desselben oder Verlaufshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kettenverlängerung ein aliphatisches Diisocyanat eingesetzt wird bzw. eingesetzt worden ist.

7. Polyetherurethan, Verfahren zur Herstellung desselben oder Verlaufshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kettenverlängerung ein aromatisches Diisocyanat eingesetzt wird bzw. eingesetzt worden ist.

8. Polyetherurethan, Verfahren zur Herstellung desselben oder Verlaufshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyether ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid ist.

9. Verwendung der Polyetherurethane nach den Ansprüchen 1 oder 4 bis 8 als Verlaufshilfsmittel in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 0762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-B-1 078 321 (BAYER) * Anspruch; Spalte 2, Zeilen 26-32; Spalte 3, Zeilen 1-66 *	1, 2, 4, 6 -8	C 08 G 18/10 C 08 G 18/28 C 08 G 18/32
X	US-A-4 522 986 (W.T. SHORT et al.) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 39-64; Spalte 6, Zeilen 31-68 *	1-4, 6	C 08 G 18/48 C 09 D 7/06 C 09 D 5/44
X	US-A-4 137 276 (J. SIROTA) * Ansprüche 1-3; Spalte 3, Zeilen 21-59 *	1, 2, 5-8	
A	US-A-4 009 307 (J.A. ERIKSON et al.) * Ansprüche 1, 2, 4, 10; Spalte 3, Zeilen 27-58 *	1	
A	US-A-2 917 486 (J.A. NELSON et al.) * Ansprüche 1, 2, 7; Spalte 2, Zeilen 25-64; Spalte 9, Zeilen 5-40 *	1	
A	FR-A-2 162 015 (WITCO CHEMICAL CORP.) * Anspruch 1; Seite 6, Zeilen 9-17 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 G C 09 D
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-04-1988	Prüfer VAN PUymbroeck M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 279 198 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **15.07.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/10, C08G 18/28,
C08G 18/32, C08G 18/48,
C09D 7/06, C09D 5/44**

(21) Anmeldenummer: **88100762.9**

(22) Anmeldetag: **20.01.88**

Verbunden mit 88901245.6/0342199
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 01.06.90.

(54) **Elektrotauchlack.**

(30) Priorität: **21.01.87 DE 3701547**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.88 Patentblatt 88/34

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
15.07.92 Patentblatt 92/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-B- 1 078 321 FR-A- 2 162 015
US-A- 2 917 486 US-A- 4 009 307
US-A- 4 137 276 US-A- 4 522 986**

(73) Patentinhaber: **BASF Lacke + Farben Aktien-
gesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
W-4400 Münster(DE)**

(72) Erfinder: **Gelst, Michael, Dr.
Fürstenstrasse 28
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Fobbe, Helmut, Dr.**

**Liebligweg 5
W-4400 Münster(DE)
Erfinder: Strauss, Udo, Dr.
Wüllnerstrasse 16
W-4400 Münster(DE)
Erfinder: Ott, Günther, Dr.
Von-Holte-Strasse 101 a
W-4400 Münster(DE)
Erfinder: Arlt, Klaus, Dr.
Merschwielse 41
W-4403 Senden(DE)
Erfinder: Cibura, Klaus, Dr.
25680 W. 12 Mile Road
Southfield, MI 48034(US)**

(74) Vertreter: **Leifert, Elmar, Dr.
BASF Lacke + Farben AG Patentabteilung
Max-Winkelmann-Strasse 80 Postfach 61 23
W-4400 Münster(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrotacklack und die Verwendung von Polyetherurethanen als Verlaufshilfsmittel in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrotacklacken.

Die kationische Elektrotacklackierung (KTL) ist ein vor allem zum Grundieren häufig angewandtes Lackverfahren, insbesondere im Bereich der Automobilgrundierungen, bei dem wasserverdünnbare, kationische Gruppen tragende Kunstharze mit Hilfe von Gleichstrom auf elektrisch leitende Körper aufgebracht werden.

Elektrotacklackbäder des oben beschriebenen Typs sind z.B. in folgenden Patentdokumenten offenbart: US-PS 3,799,854; US-PS 3,984,299; US-PS 4,031,050; US-PS 4,252,703; US-PS 4,332,711 und DE-PS 3108073.

Es ist bekannt, daß mit Lacksystemen dieser Art qualitativ hervorragende Lackierungen erzielt werden können.

Ein Nachteil all dieser Systeme ist jedoch ihre Sensitivität gegenüber in die KTL-Bäder eingebrachten Verunreinigungen. Für die Störsubstanzen gibt es mannigfache Quellen. So können z.B. im Automobilbau Tiefziehfette, Korrosionsschutzfette, Nahtabdichtungsmaterialien, Schmierfette der Förderanlagen usw. in die KTL-Bäder gelangen. Bei der Abscheidung des Lackmaterials werden diese Verunreinigungen mit in den Film eingebracht. Beim Einbrennen des Lackfilms kann es dann aufgrund der Unverträglichkeit zwischen dem Lackbindemittel und der Verunreinigung zu den dem Fachmann wohl bekannten Filmstörungen wie Kratern und dergleichen kommen.

In der Vergangenheit wurden sehr umfangreiche Versuche unternommen, durch Additive die Unverträglichkeit zu überbrücken bzw. das Lackmaterial störungsresistenter einzustellen. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Verwendung von Silikonölen. Diese können wassermischbar oder unmischbar sein. Ebenso können sie mit reaktiven Gruppen modifiziert sein, so z.B. mit Hydroxyl- oder Aminogruppen. Gemeinsam ist jedoch dieser Gruppe von Additiven, daß sie zwar die Oberflächenstörungen beseitigen können, jedoch in aller Regel schwerwiegende Haftungsprobleme für nachfolgende Lackschichten wie Füller und Decklacke verursachen.

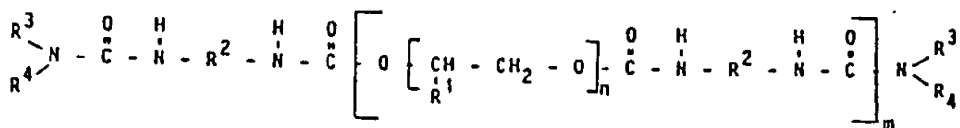
Daher wurde versucht, durch geeignete organische Harze die Kontaminationsresistenz der KTL-Bindemittel zu verbessern. In der Japanischen Patent-Anmeldung JP-A 6 1115 974 wird ein Umsetzungsprodukt aus einem mit Dimerfettsäure modifizierten Polyepoxidharz mit Polyoxyalkylenpolyamin beschrieben. Dieses Produkt soll die Kraterneigung von KTL-Materialien unterdrücken. In der EP-A 70 550 wird ein Umsetzungsprodukt eines Polyepoxidharzes mit einem Polyoxyalkylenpolyamin mit primären Aminogruppen beschrieben. Auch dieses Material soll die KTL-Filme verbessern durch Eliminierung oder zumindest Minimierung der Kraterneigung. Aber auch diese Produkte führen zu nachhaltigen Zwischenhaftungsproblemen für Füller und Decklacke.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polyetherurethane, die als Verlaufshilfsmittel geeignet sind, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung anzugeben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese genannten Probleme beseitigt werden, wenn man ein Produkt zur Verfügung stellt, das aufgrund seiner chemischen Struktur in KTL-Bindemitteln die Kraterneigung reduziert und andererseits über funktionelle Gruppen mit dem Vernetzungshilfsmittel im KTL-Bindemittel während des Einbrennvorganges reagieren kann. Diese Additive sind Umsetzungsprodukte von Polyalkylenetherdiolen mit aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten im Molverhältnis von etwa m: (m + 1) (d.h., das Diisocyanat wird in einem Überschuß von etwa einem Mol eingesetzt); die verbliebenen Isocyanatgruppen werden in einem zweiten Reaktionsschritt mit sekundären Aminen weitermodifiziert.

Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriger, kathodisch abscheidbarer Elektrotacklack, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er ein Polyetherurethan als Verlaufshilfsmittel enthält, wobei das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird und diese Isocyanatgruppen anschließend mit sekundären Aminen, die gegebenenfalls zusätzlich blockierte primäre Aminogruppen enthalten können, umgesetzt werden.

Das Polyetherurethan hat die allgemeine Formel



in der bedeuten:

- R¹ = H oder ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen
 R² = ein Alkylrest mit 2 bis 10 C-Atomen oder ein Cycloalkylrest mit 6 bis 20 C-Atomen
 oder ein Arylenrest mit 6 bis 20 C-Atomen
 5 R³ und R⁴ = ein ggf. substituierter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder gemeinsam ein Ring, dessen
 Glieder R³ und R⁴ sind
 n = 2 bis 180
 m = 1 bis 15

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Polyetherurethanen, die durch ein Herstellungsverfahren
 10 ren erhältlich sind, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder
 aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird
 und diese Isocyanatgruppen anschließend mit sekundären Aminen, die gegebenenfalls zusätzlich blockierte
 primäre Aminogruppen enthalten können, umgesetzt werden, als Verlaufshilfsmittel in wäßrigen, kathodisch
 abscheidbaren Elektrottauchlacken.

15 Die Polyalkylenetherdiole sind Umsetzungsprodukte von Wasser, aliphatischen oder aromatischen
 Diolen und Monoepoxiden. Das Molekulargewicht kann hierbei über die Stöchiometrie in weiten Grenzen
 variiert werden. Bevorzugt werden für den erfindungsgemäßen Zweck Molekulargewichte zwischen 500 und
 8000, insbesondere werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 5000 bevorzugt. Die geeigneten Mono-
 epoxide sind dem Fachmann geläufig. Hierzu gehören z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.
 20 Diese können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Wird ein Polyalkylenether aus verschiedenen
 Monoepoxiden gewünscht, so sind dem Fachmann Möglichkeiten geläufig, statistische Copolymere oder
 Blockcopolymere aufzubauen.

Als aliphatische Diole eignen sich prinzipiell alle aliphatischen Diole, bevorzugt werden Diole mit
 primären Hydroxylgruppen, also Diole wie Ethylenglykol oder Diethylenglykol.

25 Als aromatische Diole haben sich insbesondere Resorzinol, Bisphenol A und Bisphenol F bewährt.

Zur Kettenverlängerung der Polyalkylenetherdiole eignen sich aromatische und aliphatische Diisocya-
 te. Auch diese Substanzklassen sind dem Fachmann geläufig, so daß hier nur stellvertretend einige
 geeignete Typen genannt werden sollen. Hierzu gehören Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylme-
 than, Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Diese Isocyanate werden bei Raumtemperatur
 30 bzw. bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls in Gegenwart von Lösemitteln, die nicht mit Isocyanatgruppen
 reagieren können, umgesetzt. Die Reaktion kann mit den üblichen Katalysatoren für die Isocyanat-
 Hydroxylgruppenreaktion beschleunigt werden. Insbesondere sind zinnorganische Verbindungen wie Dibutyl-
 zinn-dilaurat geeignet.

Die Polyalkylenetherdiole werden mit den Diisocyanaten in solchen stöchiometrischen Mengen umge-
 35 setzt, daß das Zwischenprodukt über endständige Isocyanatgruppen verfügt. Allgemein ausgedrückt ist das
 Verhältnis Polyalkylenether zu Diisocyanat etwa m: (m + 1) (d.h., das Diisocyanat wird in einem Überschuß
 von etwa einem Mol eingesetzt).

Diese endständigen Isocyanatgruppen werden nun in einer nachfolgenden Reaktionsstufe mit sekundä-
 ren Aminen weiter umgesetzt. Die geeigneten sekundären Amine gehören zu den Dialkylaminen wie
 40 Dimethylamin oder Dibutylamin, zu den Alkylalkanolaminen wie Methylethanolamin oder Ethylethanolamin,
 zu den Dialkanolaminen wie Diethanolamin. Geeignet sind auch Polyamine mit einer sekundären Amino-
 gruppe und weiteren primären Aminogruppen. Die primären Aminogruppen müssen jedoch vor der
 Umsetzung mit den isocyanatgruppenhaltigen Zwischenprodukten blockiert werden, um somit eine unge-
 wünschte Kettenverlängerung oder ein Gelieren zu verhindern. Eine bestens bekannte Methode zum
 45 Blockieren primärer Aminogruppen ist die Umsetzung mit Ketonen. Ein Beispiel eines so modifizierten
 Polyamins ist das Diketimin aus Diethylentriamin und Methylisobutylketon. Die Ketimengruppen werden nach
 Überführung des Additivs in das wäßrige Milieu durch Spaltung durch das Wasser wieder zerstört, das
 heißt, das Additiv weist danach wieder primäre Aminogruppen auf.

Die Additive können bei der Herstellung der KTL-Bindemittel zugesetzt werden, sie können jedoch auch
 50 separat durch Zusatz von organischen Säuren und Wasser in die wäßrige Anlösung überführt werden.
 Diese wäßrige Anlösung kann nun bei Bedarf in geeigneten Mengen, vorzugsweise zwischen 1 und 20
 Gewichtsteilen des Additivs (Festkörper) auf KTL-Bindemittel (Festkörper) dem KTL-Bad zugesetzt werden.

Die Herstellung und erfindungsgemäße Verwendung der Verlaufshilfsmittel wird im folgenden in Bei-
 spielen erläutert. Diese sollen jedoch den Erfindungsgedanken nicht einschränken.

55

Beispiele:

Die eingesetzten KTL-Bindemittel und Pigmentpasten entsprechen dem Beispiel 2

(Bindemitteldispersion) der DE-C 3108073 und dem Beispiel 7 (Pigmentpaste) der EP-A 102501.

1. Herstellung der Additive

5 Allgemeine Synthesevorschrift

Das Diisocyanat wird mit Methylisobutylketon (MIBK) in einem geeigneten Reaktionsgefäß unter Stickstoff vorgelegt, auf 50 °C erwärmt und mit Dibutylzinndilaurat versetzt. Darauf läßt man das Polyalkylenetherdiol in solcher Geschwindigkeit zulaufen, daß die Temperatur 70 °C nicht übersteigt. Sobald das theoretische NCO-Äquivalentgewicht erreicht ist, gibt man das sekundäre Amin zu. Man läßt die Temperatur auf 90 °C ansteigen und hält diese, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt sind.

Additiv I

15

20

243,1 Teile	Hexamethylendiisocyanat
364,6 Teile	Methylisobutylketon (MIBK)
0,5 Teile	Dibutylzinndilaurat
1162,8 Teile	®Pluriol PE 3100 ¹⁾
349,7 Teile	Ketimin ²⁾

1) ®Pluriol PE 3100: Polyalkylenetherdiol der BASF AG, Copolymer auf Basis von Ethylenoxid-Propylenoxid, Molekulargewicht 1100
2) Ketimin: Umsetzungsprodukt aus Diethylentriamin und MIBK mit MIBK-Überschuß, Aminäquivalent 130.

25

Additiv II

30

35

122,4 Teile	Hexamethylendiisocyanat
377,6 Teile	MIBK
0,5 Teile	Dibutylzinndilaurat
1300,8 Teile	®Pluriol PE 6200 ¹⁾
89,4 Teile	Ketimin ²⁾
34,3 Teile	Methylethanolamin

1) ®Pluriol PE 6200: Polyalkylenetherdiol der BASF AG, Copolymer auf Basis von Ethylenoxid - Propylenoxid, Molekulargewicht 2500
2) Ketimin: siehe Additiv I

40

Additiv III

45

50

190,7 Teile	Hexamethylendiisocyanat
309,3 Teile	MIBK
0,5 Teile	Dibutylzinndilaurat
1045,3 Teile	®Dianol 3310 ¹⁾
105,6 Teile	Ketimin ²⁾

1) ®Dianol 3310: Polyalkylenetherdiol der AKZO auf Basis ethoxiliertem Bisphenol A, Molekulargewicht 1020
2) Ketimin: siehe Additiv I

55

2. Abmischung der Dispersionen mit den Additiven

Die Herstellung der Bindemitteldispersion ist im Beispiel 2 der DE-C 3108073 beschrieben. Diese Dispersion ohne Zusätze dient als Vergleichsdispersion.

Dispersion Ia

203,5 Teile des Additivs I werden mit 7,22 Teilen Eisessig und 338,1 Teilen entionisiertem Wasser vermischt. Diese Additivmischung wird dann langsam in 4500 Teile Bindemitteldispersion eingerührt. Anschließend wird mit weiteren 1193,2 Teilen Wasser ein Festkörper von 30 % eingestellt. Der Gehalt an Additiv beträgt 9,5 % fest auf fest.

Dispersion Ib

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:

278,4 Teile	Additiv I
9,88 Teile	Eisessig
462,5 Teile	entionisiertes Wasser
4500,0 Teile	Bindemitteldispersion
1205,4 Teile	entionisiertes Wasser

Der Gehalt an Additiv beträgt 13 % fest auf fest.

Dispersion IIa

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:

130,9 Teile	Additiv II
3,63 Teile	Eisessig
211,2 Teile	entionisiertes Wasser
4500,0 Teile	Bindemitteldispersion
1194,4 Teile	entionisiertes Wasser

Der Gehalt an Additiv beträgt 6 % fest auf fest.

Dispersion IIb

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:

207,2 Teile	Additiv II
5,75 Teile	Eisessig
334,2 Teile	entionisiertes Wasser
4500,0 Teile	Bindemitteldispersion
1193,2 Teile	entionisiertes Wasser

Der Gehalt an Additiv beträgt 9,5 % fest auf fest.

Dispersion IIIa

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:

128,7 Teile	Additiv III
2,52 Teile	Eisessig
213,3 Teile	entionisiertes Wasser
4500,0 Teile	Bindemitteldispersion
1194,4 Teile	entionisiertes Wasser

Der Gehalt an Additiv beträgt 6 % fest auf fest.

Dispersion IIIb

Die Herstellung erfolgt analog Ia. Die Einwaagen sind:

278,8 Teile	Additiv III
5,45 Teile	Eisessig
462,2 Teile	entionisiertes Wasser
4500,0 Teile	Bindemitteldispersion
1205,4 Teile	entionisiertes Wasser

Der Gehalt an Additiv beträgt 13 % fest auf fest.

3. Herstellung der Lackbäder

In einem geeigneten Gefäß werden 1675 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und mit 25 Teilen 10%iger Essigsäure versetzt. Hier hinein werden 2279 Teile der Bindemitteldispersion und 775 Teile der Pigmentpaste eingerührt und mit 246 Teilen entionisiertem Wasser aufgefüllt. Von den Abscheidungen werden die Lackbäder 3 Tage unter Rühren gealtert.

4. Abscheidung der Lacke

Die Filme wurden auf zinkphosphatierten Stahlblechen, die als Kathode geschaltet wurden, während 2 min mit 300 V abgeschieden. Nach der üblichen Nachbehandlung wurden die Filme bei 175 °C während 20 min eingebrannt.

5. Abscheideergebnisse

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Schichtdicke(,um)	32	35	30	32	31	34	31
Verlauf ¹⁾	1	0,5	0,5	0	0,5	0	1,5
Krater/dm ²	0	0	0,5	0	0,5	0	2

1) Verlauf: 0 bis 5 (gut - schlecht)

Diese Filme wurden nun mit einem handelsüblichen Wasserfüller und einem weißen Alkyddecklack versehen und 240 h im Schwitzwasser-Konstant-Klima getestet. Danach wurde die Haftung der Filme mittels Gitterschnitt und Tesaabrieb geprüft.

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Haftung ¹⁾	0,5	0	0,5	0	1	0	0,5

1) Note 0 bis 5 (gut - schlecht)

Die KTL-Bänder wurden anschließend mit 0,1% ASTM-Öl kontaminiert. Das Öl wurde an einem Tag eingerührt. Danach erfolgten Abscheidungen aus den Bädern wie oben beschrieben.

Dispersion	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	Vergleich
Krater/dm ²	2	0	4	1	2	2	50

Patentansprüche

1. Wäßriger, kathodisch abscheidbarer Elektrotacklack, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Polyetherurethan als Verlaufshilfsmittel enthält, wobei das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird und diese Isocyanatgruppen anschließend mit sekundären Aminen, die gegebenenfalls auch blockierte primäre Aminogruppen enthalten können, umgesetzt werden.
2. Elektrotacklack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem als Polyalkylenetherdiol ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt wird.
3. Elektrotacklack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein aliphatisches Diisocyanat eingesetzt wird.
4. Elektrotacklack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein aromatisches Diisocyanat eingesetzt wird.
5. Elektrotacklack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein Alkylalkanolamin oder ein Dialkanolamin eingesetzt wird.
6. Elektrotacklack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherurethan durch ein Herstellungsverfahren erhältlich ist, bei dem ein sekundäres Amin eingesetzt wird, das eine oder mehrere blockierte primäre Aminogruppen enthält.
7. Verwendung von Polyetherurethanen, die durch ein Herstellungsverfahren erhältlich sind, bei dem ein Polyalkylenetherdiol mit einem Überschuß an aromatischen und/oder aliphatischen Diisocyanaten zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird und diese Isocyanatgruppen anschließend mit sekundären Aminen, die gegebenenfalls auch blockierte primäre Aminogruppen enthalten können, umgesetzt werden, als Verlaufshilfsmittel in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Elektrotacklacken.

Claims

1. Water-borne, cathodically depositable electrocoating paint, characterized in that it contains a polyether

urethane as a flow-out agent, the polyether urethane being obtainable by a preparation process in which a polyalkylene ether diol is reacted with an excess of aromatic and/or aliphatic diisocyanates to form an intermediate possessing terminal isocyanate groups and these isocyanate groups are further reacted with secondary amines which may additionally contain blocked primary amino groups.

2. Electrocoating paint according to Claim 1, characterized in that the polyether urethane is obtainable by a preparation process in which a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is used as the polyalkylene ether diol.
3. Electrocoating paint according to Claim 1 or 2, characterized in that the polyether urethane is obtainable by a preparation process in which an aliphatic diisocyanate is used.
4. Electrocoating paint according to Claims 1 to 3 (sic), characterized in that the polyether urethane is obtainable by a preparation process in which an aromatic diisocyanate is used.
5. Electrocoating paint according to Claims 1 to 4, characterized in that the polyether urethane is obtainable by a preparation process in which an alkylalkanolamine or a dialkanolamine is used.
6. Electrocoating paint according to Claims 1 to 5, characterized in that the polyether urethane is obtainable by a preparation process in which a secondary amine is used which contains one or more blocked primary amino groups.
7. Use of polyether urethanes obtainable by a preparation process in which a polyalkylene ether diol is reacted with an excess of aromatic and/or aliphatic diisocyanates to form an intermediate possessing terminal isocyanate groups and these isocyanate groups are further reacted with secondary amines which may additionally contain blocked primary amino groups, as flow-out agents in water-borne, cathodically depositable electrocoating paints.

Revendications

1. Laque aqueuse d'électrodéposition, susceptible d'être déposée à la cathode, caractérisée par le fait qu'elle contient un polyétheruréthane comme adjuvant favorisant l'écoulement, le polyétheruréthane pouvant être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel un polyalkylèneétherdiol est mis à réagir avec un excès en diisocyanates aromatiques et/ou aliphatiques pour obtenir un produit intermédiaire présentant des groupes isocyanate terminaux, et ces groupes isocyanate sont mis à réagir ensuite avec des amines secondaires qui peuvent contenir le cas échéant également des groupes amino primaires bloqués.
2. Laque d'électrodéposition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyétheruréthane peut être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel, comme polyalkylèneétherdiol, on utilise un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.
3. Laque d'électrodéposition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le polyétheruréthane peut être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel on utilise un diisocyanate aliphatique.
4. Laque d'électrodéposition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le polyétheruréthane peut être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel on utilise un diisocyanate aromatique.
5. Laque d'électrodéposition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le polyétheruréthane peut être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel on utilise une alkylalcanolamine ou une dialcanolamine.
6. Laque d'électrodéposition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polyétheruréthane peut être obtenu par un procédé de fabrication suivant lequel on utilise une amine secondaire qui contient un ou plusieurs groupes amino primaires bloqués.

7. Utilisation, comme adjuvants favorisant l'écoulement dans des laques aqueuses d'électrodéposition, susceptibles d'être déposées à la cathode, de polyétheruréthannes qui peuvent être obtenus par un procédé de fabrication suivant lequel un polyalkylèneétherdiol est mis à réagir avec un excès en diisocyanates aromatiques et/ou aliphatiques pour obtenir un produit intermédiaire ayant des groupes isocyanate terminaux, et ces groupes isocyanate sont ensuite mis à réagir avec des amines secondaires qui peuvent contenir le cas échéant également des groupes amino primaires bloqués.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55